

УДК 669:541(075.08): 621.46.6

В.Ф. Сороченко, Д.Ф. Чернега, П.Д. Кудь, Д.В. Іванченко

**НАНОТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ЗАСТОСУВАННЯ  $ZrF_4$  ДЛЯ ЗМІЦНЕННЯ ЛИВАРНОГО АЛЮМІНІЄВОГО СПЛАВУ АК12М2**

In this paper, we demonstrate that B.B. Gulyaev's quasi-static representations of macroprocesses in cast aluminum alloys should be further elaborated. We theoretically justify and experimentally confirm the quantitative influence of  $ZrF_4$  nanoparticles on determining its optimal entry and strength of the alloy АК12М2. We propose physical and chemical foundation for the salvation model of  $ZrF_4$  nanodistribution, notably particles of  $ZrF_4$  modifier in a state of statistical lattice of cast aluminium alloy. It means that one molecule of the modifier on a cluster-solvate complex consists of  $n^2$  atoms of the solvent metal (aluminum). In addition, the model takes into account the disparity of coordination numbers of Zr (8) and Al (12). Through experiments conducted, we prove the model for calculating the optimal amount of input into the alloy compounds  $ZrF_4$  and its influence on the durability of АК12М2 with a relative deviation of 1–10 %.

**Вступ**

Як відомо [1], значення міцності алюмінієвих сплавів системи Al–Si зі зміцненням твердого розчину алюмінію комплексами базового та загального легування досягли своєї межі. Однак, на нашу думку, зміцнення твердого розчину системи Al–Si у ливарному алюмінієвому сплаві АК12М2 способом її модифікування [2] досліджено не повністю. Перш за все це стосується подальшого розвитку фізико-хімічних основ теорії модифікування. Погляди академіка В.А. Єфімова [3] вказують напрям досліджень на основі *активного пошуку нових рішень* отримання литих заготовок на базі *розширення уявлень про закономірності росту кристалів і розвитку хімічної неоднорідності в литих структурах*. Згідно з планом виконання фундаментальних і прикладних досліджень НТУУ "КПІ", квазістатичні уявлення про макропроцеси Б.Б. Гуляєва [4] отримали подальший розвиток у сольватній моделі модифікування [5], запропонованій на кафедрі фізико-хімічних основ технології металів ІФФ під науковим керівництвом член-кореспондента НАН України Д.Ф. Чернеги.

Для подальшого розвитку сольватної моделі модифікування залишається актуальним розроблення математичного апарату для прогнозування оптимального нанорозподілу у сплаві часток модифікатора в стані статистичної ґратки\* [6] й

орієнтаційно-координаційного впливу фториду цирконію на зміцнення сплаву АК12М2.

**Постановка задачі**

Мета роботи – теоретично обґрунтувати й експериментально підтвердити кількісний вплив часток нанорозміру фториду цирконію на визначення його оптимального введення і міцності сплаву АК12М2.

**Модель оптимального нанорозподілу фториду цирконію у стані статистичної ґратки ЛАС АК12М2**

Як відомо [7], у сплавах системи Al–Si поширений метод якісного хімічного впливу на структуроутворення до початку кристалізації включає введення до металу хімічних елементів (Sc, Zr тощо) й сполук, які утворюють стійкі центри кристалізації і одночасно сприяють істотному зменшенню (на порядок з 1500 до 145 мкм) розмірів зерна литих алюмінієвих сплавів.

У розвитку дослідження [5] кількісні характеристики механізму оптимальної гетеромодифікації сплавів АК12М2 і МЛ5 [8, 9] тугоплавкими ультрадисперсними частками оксиду скандію ( $Sc_2O_3$ ) враховані у квазікінетичній моделі [10]. Суть моделі – ймовірність сольватації у сольватні комплекси кожного атома металу-розчинника  $n_{Me}$  атомами металу-розчинника найближчого оточення в елементарних об'ємах – центрах кристалізації. Якщо рахувати від центрального атома, розподіл атомів у рідкому металі обмежується 1, 2 і 3-ю координаційними сферами. Тому в стані структури сольватного

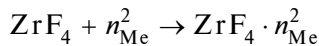
\* Згідно з Г.А. Крестовим [6], статистично найімовірнішим розподіленням часток у розчинах є такий їх стан, коли число цих часток пропорційне величині макрооб'єму, який вони займають. Таке розподілення спричиняє утворення своєрідної *статистичної ґратки*, яка існує "...як деяке середнє у часі". При цьому в нескінченно розбавлених розчинах *стабілізація статистичної ґратки* відбувається за рахунок *визначеної структури розчинника*.

комплексу кожен атом алюмінію може здійснювати координаційний вплив на відстані перших трьох координаційних сфер, на яких, згідно з функцією радіального розподілення [11] в стані кристалічної структури [12] гранецентрованої кубічної ґратки, може розміститися, відповідно,  $n_{\text{Me}}$  атомів алюмінію:

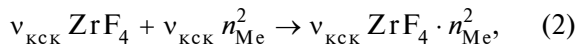
$$n_{\text{Me}} = 12 + 6 + 24 = 42. \quad (1)$$

Відповідно до запропонованої раніше квазістатичної моделі [10] у доєвтектичній області концентрацій металів-модифікаторів (Me) при температурі ліквідусу в стані статистичної ґратки сплаву можлива стабілізація модифікатором процесу броунівської коалесценції ( $\sim n_{\text{Me}}$ )<sup>2</sup>.

Спочатку передбачається утворення наностабілізованого модифікатором кластерно-сольватного комплексу: одна молекула модифікатора на один кластерно-сольватний комплекс із  $n^2$  числа атомів (Me) металу-розчинника (алюмінію)



у складі наноструктурної статистичної ґратки сплаву



у кількості ( $v_{\text{кск}}$ ), моль

$$v_{\text{кск}} = \frac{C_{\text{Me}}}{\text{Ar}_{\text{Me}} n_{\text{Me}}^2}, \quad (3)$$

де  $C_{\text{Me}}$  – вміст металу-розчинника алюмінію (% , г) у 100 г сплаву;  $\text{Ar}_{\text{Me}}$  – відносна атомна маса металу-розчинника.

Якщо припустити, що в стані статистичної ґратки кількість (2) кластерно-сольватних комплексів  $v_{\text{кск}}$  моль має дорівнювати кількості  $v_{\text{ZrF}_4}$  моль модифікатора  $\text{ZrF}_4$ : базова тотожність стану статистичної ґратки становить

$$v_{\text{кск}} = v_{\text{ZrF}_4}, \quad (4)$$

то після відповідної заміни (4) в рівнянні (3) знаходимо шукану кількісну залежність впливу наночастинок модифікатора на стабілізацію процесу броунівської коалесценції

$$v_{\text{ZrF}_4} = \frac{C_{\text{Me}}}{\text{Ar}_{\text{Me}} n_{\text{Me}}^2}. \quad (5)$$

У розвиток уявлень [10] про стабілізацію кластерно-сольватних комплексів металу-розчинника (алюмінію) при введенні у сплав  $\text{ZrF}_4$  (2) потрібно додатково враховувати невідповідність координаційних чисел цирконію координаційному числу алюмінію коефіцієнтом координаційної відповідності  $k_k$ . Цей коефіцієнт знаходимо з балансу координаційних чисел, який характеризується рівністю таких добутків: числа атомів алюмінію  $n_{\text{Al}} = 2$  на його координаційне число  $n_{k(\text{Al})} = 12$  і числа атомів цирконію  $n_{\text{Zr}} = 3$  на його координаційне число  $n_{k(\text{Zr})} = 8$ :

$$n_{\text{Al}} \cdot n_{k(\text{Al})} = n_{\text{Zr}} n_{k(\text{Zr})}.$$

У цьому випадку координаційна відповідність, або тотожність добутків,  $2 \times 12 = 3 \times 8$  однозначно визначається згаданими вище значеннями  $n_{\text{Al}} = 2$  і  $n_{\text{Zr}} = 3$ , а їх відношення

$$k_k = \frac{n_{\text{Zr}}}{n_{\text{Al}}}$$

дорівнює значенню коефіцієнта координаційної відповідності

$$k_k = \frac{3}{2}. \quad (6)$$

Множимо обидві частини рівняння (5) на коефіцієнт відповідності  $k_k$ , потім – на відносну молекулярну масу фториду цирконію –  $\text{Ar}_{\text{ZrF}_4} = 167,22$  г/моль

$$k_k v_{\text{ZrF}_4} \text{Ar}_{\text{ZrF}_4} = k_k \frac{C_{\text{Me}}}{\text{Ar}_{\text{Me}} n_{\text{Me}}^2} \text{Ar}_{\text{ZrF}_4}$$

і, після заміни лівої частини рівняння на  $C_{\text{ZrF}_4}$  (масова частка, %), отримуємо кількість фториду цирконію, який вводимо у розплав

$$C_{\text{ZrF}_4} = k_k \frac{C_{\text{Me}}}{\text{Ar}_{\text{Me}} n_{\text{Me}}^2} \text{Ar}_{\text{ZrF}_4}. \quad (7)$$

Ця кількість, як буде доведено далі, відповідає оптимальному зміцненню модифікованого сплаву АК12М2. Підставляємо в (7) такі величини:  $k_k = \frac{3}{2}$  (6); відносну атомну масу фториду цирконію –  $\text{Ar}_{\text{ZrF}_4} = 167,22$  г/моль;

вміст металу-розчинника (алюмінію) у сплаві АК12М2  $\sim C_{\text{Me}} = 85$  масова частка, % [13];  $n_{\text{Me}} = 42$  (1), відносну атомну масу алюмінію  $A_{\text{r}_{\text{Me}}} = 27$  г/моль, і знаходимо теоретичну кількість модифікатора, який вводиться у сплав АК12М2 (таблиця)

$$C_{\text{ZrF}_4} = \frac{3}{2} \frac{85}{42^2 \cdot 27} 167,22 = 0,447.$$

Відносне відхилення ( $\sigma$ , %) теоретичної оптимальної кількості  $\text{ZrF}_4 - C_{\text{теор}}$  від фактичного  $C_{\text{факт}}$ , % розраховували за формулою

$$\sigma = \left| \left( \frac{C_{\text{теор}}}{C_{\text{факт}}} \right) - 1 \right| 100.$$

Плавку та модифікування сплаву АК12М2 проводили в лабораторній печі опору СШОЛ-4,6/12-М3. Перед плавкою на внутрішні стінки чавунного тиглю, нагрітого до 200 °С, наносили покриття на основі цинкової фарби, води і крейди. Сплав у тиглі завантажували у піч. Модифікування проводили при температурі 700–800 °С. Фторид цирконію наносили на поверхню розплаву, замішували в нього та витримували протягом 10 хв.

Для подальшого розвитку моделей розрахунку міцності сплавів при розтягненні [5, 10] для сплаву АК12М2 вводиться поняття  $k_{\text{ор}}$  – коефіцієнт орієнтаційно-координаційного впливу цирконію. Він обчислюється, як добуток частки  $\theta$  ймовірного заміщення

$$\theta = \frac{n_{\text{Zr}}}{\sum n_{k(\text{Al})}}$$

трьома атомами цирконію ( $n_{\text{Zr}} = 3$ ) трьох атомів алюмінію у перших двох атомних координаційних сферах атомів алюмінію в стані, близькому до кристалічної структури гранецентрованої кубічної ґратки (1)

$$\sum n_{k(\text{Al})} = 12 + 6 = 18$$

або

$$\theta = \frac{3}{18} = 0,167 \quad (8)$$

і частки інших атомів  $(1 - \theta)$  металу-розчинника

$$k_{\text{ор}} = \theta (1 - \theta). \quad (9)$$

Після підстановки у (9) значення  $\theta$  з (8) обчислюємо величину  $k_{\text{ор}}$ :

$$k_{\text{ор}} = 0,167(1 - 0,167) = 0,139. \quad (10)$$

У розвиток попередніх досліджень зміцнення сплаву [14, 15], пропонуємо диференціально-кінетичне рівняння першого порядку із застосуванням  $k_{\sigma}$ -коефіцієнта зміцнення модифікованого сплаву

$$\frac{d\sigma_{\sigma}}{dt} = k_{\sigma} \sigma_{\sigma},$$

де  $\sigma_{\sigma}$  – величина міцності при розтягненні (МПа) сплаву АК12М2, модифікованого фторидом цирконію;  $t$  – час, с.

Після розділення змінних у цьому рівнянні

$$\frac{d\sigma_{\sigma}}{\sigma_{\sigma}} = k_{\sigma} dt$$

та інтегрування, отримаємо

$$\ln \sigma_{\sigma} = k_{\sigma} t + C.$$

У цьому рівнянні стала інтегрування  $C$  дорівнює значенню натурального логарифма величини показника міцності при розтягненні  $\ln \sigma_{\sigma}^0$  сплаву АК12М2 без  $\text{ZrF}_4$  ( $t = 0$ ) (див. таблицю). Залишається невідомим добуток  $k_{\sigma} t$ . Для його обчислення звернемо увагу на особливість реакції першого порядку. Час, необхід-

Таблиця. Зіставлення теоретичних та експериментальних результатів

ЛАС АК12М2 (вміст Al, %) [13, 14]	Кількість введеного $\text{ZrF}_4$ , масова частка, %			Міцність при розтягненні, $\sigma_{\sigma}$ , МПа ( $\sigma_{\sigma}^0 = 190$ МПа [14])		
	Фактичний середній [14]	Теоретичний	Відсоток відхилення	Фактичний [14]	Теоретичний (12)	Відсоток відхилення
85	0,5	0,447	10	228	231	1

ний для виконання вимоги  $\sigma_{\sigma}^0 = \frac{\sigma_{\sigma}}{2}$ , не залежить від вихідного показника тимчасового опору розриву  $\sigma_{\sigma}^0$  відносно часу періоду напівперетворення. Це впливає з розв'язку рівняння відносно часу напівперетворення

$$t_{1/2} = \left\{ \ln \left[ \frac{\sigma_{\sigma}}{\sigma_{\sigma}^0 / 2} \right] \right\} / k_{\sigma} = \ln 2 / k_{\sigma}.$$

Якщо помножити обидві частини цього рівняння на величину  $2k_{\sigma}$

$$2k_{\sigma}t_{1/2} = 2 \ln 2,$$

тоді

$$k_{\sigma}t = 2 \ln 2. \quad (11)$$

Після заміни згаданого вище символу сталі С на  $\ln \sigma_{\sigma}^0$  і  $k_{\sigma}t$  на  $2 \ln 2$  отримуємо гіпотетичну величину зростання міцності сплаву із фторидом цирконію за час  $t$ :

$$\ln \sigma_{\sigma} = \ln \sigma_{\sigma}^0 + 2 \ln 2.$$

Однак величина  $2 \ln 2$  у цьому рівнянні завищує показник  $\sigma_{\sigma}^0$  приблизно в чотири рази. Тому, згідно з нашим припущенням

$$k_{\sigma} = k_{\text{ор}},$$

необхідно добутком  $k_{\text{ор}} 2 \ln 2$  враховувати  $k_{\text{ор}}$  (9) як фактор одночасного коригувального (орієнтаційно-координаційного) впливу цир-

конію на кінетичний процес зростання міцності сплаву АК12М2

$$\ln \sigma_{\sigma} = \ln \sigma_{\sigma}^0 + k_{\text{ор}} 2 \ln 2.$$

Для практичних розрахунків доцільніша залежність, у якій символи  $k_{\text{ор}}$  з (10) і  $\ln 2$  у добутку  $k_{\text{ор}} 2 \ln 2$  замінені на їх числові значення, тобто  $0,139 \cdot 2 \ln 2 = 0,193$

$$\ln \sigma_{\sigma} = \ln \sigma_{\sigma}^0 + 0,193. \quad (12)$$

Як видно з таблиці, теоретичні основи нанотехнологічного застосування фториду цирконію в стані статистичної ґратки сплаву АК12М2, його розподілення і впливу на його міцність при розтягненні підтверджені з відхиленням 1–10 %.

### Висновки

Подальшого розвитку набула квазістатична модель [5, 10] у сфері розроблення механізму впливу наночастинок фториду цирконію на створення у металі-розчиннику спільної статистичної ґратки (2).

Для практичних розрахунків кількості введення фториду цирконію в сплав АК12М2 і його впливу на підвищення тимчасового опору розриву (МПа) запропоновано закономірності (7) і (12).

Перспективою подальших досліджень є розроблення фізико-хімічних основ впливу комплексних модифікаторів на зносостійкість і оптимальний вміст водню.

1. Локтионов-Ремизовский В.А. Разработка нового литейного алюминиевого высокопрочного сплава для корпуса блока цилиндров ДВС. Сообщение 1 // Процессы литья. – 2002. – № 3. – С. 60–68.
2. Чернега Д.Ф., Сороченко В.Ф., Кудь П.Д. Об эффективности модифицирования литейных алюминиевых сплавов скандийсодержащими тугоплавкими соединениями // Там же. – 2001. – № 1. – С. 36–40.
3. Ефимов В.А. Рост кристаллов и термокапиллярный массоперенос при затвердении сплавов // Там же. – С. 5–14.
4. Гуляев Б.Б. Синтез сплавов (Основные принципы. Выбор компонентов). – М.: Металлургия, 1984. – 160 с.
5. Сороченко В.Ф., Чернега Д.Ф., Кудь П.Д. Теоретические основы влияния оксида скандия на флюсовое повышение химического и механического сопротивления литейных алюминиевых сплавов. Сообщение 1 // Процессы литья. – 2002. – № 3. – С. 43–51.
6. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. – 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1984. – 272 с.
7. Михайленков К.В., Могилатенко В.Г., Лысенко С.И. Формирование структуры алюминия, содержащего дисперсные частицы нитрида титана // Процессы литья. – 2001. – № 1. – С. 40–47.
8. Сороченко В.Ф., Чернега Д.Ф., Кудь П.Д. Физико-химические основы механизма оптимального модифицирования  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  в составе флюсовой композиции

- литейного сплава АК5М2. Сообщение 2 // Там же. – 2003. – № 1. – С. 37–41.
9. *Сороченко В.Ф., Чернега Д.Ф., Кудь П.Д.* Теоретические основы оптимизации содержания  $Sc_2O_3$  в составе флюсовой композиции для модифицирования литейного сплава МЛ5. Сообщение 4 // Там же. – 2002. – № 4. – С. 14–17.
10. *Сороченко В.Ф.* Модель модифицирования литейных алюминиевых сплавов // Там же. – 2008. – № 6. – С. 19–27.
11. *Шурхал В.Я., Ларін В.К., Чернега Д.Ф.* Фізикохімія металургійних систем і процесів. – К.: Вища шк., 2000. – 408 с.
12. *Флемингс М.* Процессы затвердевания / Пер. с англ. В.Н. Виноградова и др. – М.: Мир, 1977. – 424 с.
13. *Сороченко В.Ф., Чернега Д.Ф., Кудь П.Д., Рыбак В.Н.* Модель влияния карбамида на содержание водорода в процессах рафинирования литейных алюминиевых сплавов. Сообщение 1 // Процессы литья. – 2011. – № 3. – С. 23–29.
14. *Иванченко Д.В., Чернега Д.Ф., Сороченко В.Ф.* Модифицирование алюминиевого сплава АК12М2 фторидом и оксидом циркония // Там же. – 2005. – № 1. – С. 27–28.
15. *Сороченко В.Ф., Чернега Д.Ф., Кудь П.Д.* Физико-химические основы повышения механического сопротивления сплава АК12М2, модифицированного комплексным модификатором. Сообщение 3 // Там же. – 2006. – № 3. – С. 26–31.

Рекомендована Радою  
інженерно-фізичного факультету  
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції  
15 грудня 2011 року